Cu 掺杂 TiO₂ 薄膜的摩擦学性能

晁闻柳¹ 万 勇^{1,*} 王云霞² 刘长松¹

(¹ 青岛理工大学机械工程学院, 山东 青岛 266033; ² 中国科学院兰州化学物理研究所, 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在普通玻璃基底上制备了纯 TiO₂ 和 Cu 掺杂的 TiO₂ (Cu-TiO₂) 纳米结构薄膜, 利用 X 射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)、粉末 X 射线衍射(XRD)及 UMT-3 摩擦磨损试验机考察了 Cu 掺杂量对薄膜组成、结构、表面形貌及摩擦学性能的影响. 结果表明, 相比于纯 TiO₂ 薄膜, Cu 掺杂 TiO₂ 纳米薄膜平整、均匀, 具有较好的耐磨减摩性能. Cu 掺杂量的多少直接影响 Cu-TiO₂ 薄膜的减摩抗磨性能, 当 Cu 掺杂量为 5%(摩尔分数)时, Cu-TiO₂ 膜具有最佳的耐磨寿命和最低的摩擦系数.

关键词: TiO₂; 溶胶凝胶; 薄膜; 铜掺杂; 摩擦学性能

中图分类号: O647

Tribological Properties of Cu-Doped TiO₂ Films

CHAO Wen-Liu¹ WAN Yong^{1,*} WANG Yun-Xia² LIU Chang-Song¹

(¹School of Mechanical Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, Shandong Province, P. R. China;

²State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, P. R. China)

Abstract: Undoped TiO₂ and Cu-doped TiO₂ (Cu-TiO₂) nano-structured thin films were prepared by a sol-gel process on glass substrates. We investigated their structures, surface morphologies, and tribological properties by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), and friction and wear testing using a UMT-3 tester. We found that the prepared Cu-TiO₂ films were smoother and more uniform than the undoped TiO₂ films and they had better friction-reducing and anti-wear properties. The amount of Cu dopant directly affects the tribological performance of the doped TiO₂ film. The 5%(mole fraction) Cu-TiO₂ film possesses the longest wear life and the lowest friction coefficient.

Key Words: TiO₂; Sol-gel; Thin film; Cu doped; Tribological property

微/纳电子机械系统体积微型化带来的微/纳尺寸上粘着失效和摩擦磨损等问题成为影响其使用性能和稳定性的重要原因^[1-2]. 氧化物陶瓷具有优异的光、热、电和磁性能, 且耐高温、耐腐蚀和机械强度高优点, 作为薄膜可利用其高硬度来提高材料表面耐磨性, 同时减小接触面积, 达到降低摩擦系数的目的^[3], 因而对纳米氧化物陶瓷薄膜的研究成为摩擦

学领域中一个重要的方向^[4]. 纳米陶瓷薄膜的制备技术有磁控溅射、离子注入和溶胶-凝胶法等. 溶胶-凝胶法由于可以使薄膜达到分子水平的一致性, 同时可在陶瓷基体中填充多种金属, 并具有热处理温度相对低以及工艺设备简单、成本低等优点, 是目前最有效的纳米陶瓷薄膜制膜技术之一^[4].

TiO₂ 薄膜呈现出许多特有的物理和化学性质,

Received: January 25, 2010; Revised: April 2, 2010; Published on Web: June 21, 2010.

*Corresponding author. Email: wanyong@qtech.edu.cn; Tel: +86-15315328302.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Y2008F05) and Applied and Basic Research Foundation of Qingdao, China (09-1-3-35-jch).

山东省自然科学基金(Y2008F05)和青岛市应用基础研究基金(09-1-3-35-jch)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

特别是光催化特性和光致亲水性的发现,引起了人们的广泛关注^[5-8].人们对于TiO₂薄膜摩擦学性能也进行了一些研究^[9-14].尽管已有研究发现过渡金属元素Cu离子的掺杂可极大影响TiO₂薄膜的光催化性能和光致亲水性能^[15-16],但对于其摩擦学性能影响的研究尚未见报道.本文采用溶胶-凝胶法在普通玻璃基底上制备了Cu掺杂TiO₂薄膜,研究了Cu掺杂量对薄膜结构及其摩擦学性能的影响.

1 实验与表征

1.1 薄膜的制备

采用普通载玻片(25.5 mm×75.5 mm)为基底,涂膜前,底片在90℃下采用氧化性极强的Piranha溶液(V(H₂SO₄):V(H₂O₂)=70:30)清洗30 min,使基片表面的杂质氧化、脱除,并且使玻璃基片表面羟基化,然后用大量的去离子水反复洗涤,用氮气吹干,此时玻璃表面接触角<5°.

称取一定量的钛酸丁酯(Ti(OC₄H₉)₄, A.R.级,上海化学试剂有限公司生产)搅拌下溶于一定量无水乙醇(A.R.级,烟台三和化学试剂有限公司)中,后持续搅拌15 min,加入三乙醇胺(A.R.级,上海强顺化工有限公司)作为稳定剂以延缓钛酸丁酯的强烈水解.5 min后,在强烈搅拌条件下滴加蒸馏水,并继续搅拌1 h,最后得到稳定、均匀、清澈透明的淡黄色溶胶A.在室温下静置老化24 h.溶胶A中各组分比例为V(Ti(OC₄H₉)₄):V(EtOH):V(H₂O):V(N(C₂H₅OH)₃)=3:12:1:1.另取一定量的硝酸铜(A.R.级,上海化学试剂有限公司生产)溶于少量无水乙醇中,将硝酸铜溶液按照一定的铜与TiO₂的摩尔比加入到上述TiO₂溶胶A中并持续搅拌2 h,之后密封陈化24 h,即得Cu掺杂的TiO₂溶胶.

采用旋涂法在玻璃表面进行涂膜,涂膜速率2000 r·min⁻¹,旋转时间为30 s.涂膜结束后立即将样品放入恒温箱80℃下干燥10 min,最后经480℃恒温烧结1 h,自然冷却至室温,即得铜掺杂TiO₂薄膜.Cu掺杂的摩尔分数分别为1%、5%和10%,薄膜样品分别标记为1% Cu-TiO₂、5% Cu-TiO₂和10% Cu-TiO₂.

由于本实验制备的Cu-TiO₂纳米薄膜太薄,无法用XRD表征,因此将TiO₂溶胶在红外灯下加热蒸发掉大量溶剂制成TiO₂干凝胶,TiO₂干凝胶经历与制备TiO₂纳米薄膜相同的热处理工艺,得到TiO₂粉末,用于代替薄膜的XRD表征.

1.2 Cu-TiO₂薄膜的表征

在英国Kratos公司生产的AXIS ULTRA型X射线光电子能谱仪(XPS)上对薄膜结构进行组分分析,X射线源为Al K_α射线,以样品表面来自XPS仪器本身的油污染碳(C 1s电子结合能284.80 eV)作为荷电校正标准.

采用日本理学公司生产的Rigaku D/max-rB X射线粉末衍射仪(XRD)表征薄膜的晶体结构,Cu K_α激发源,扫描速率4(°)·min⁻¹.

使用日本岛津公司生产的SPM-9500原子力显微镜(AFM)观测薄膜表面形貌.

1.3 薄膜摩擦学性能

薄膜的摩擦学性能评价在美国CETR公司生产的UMT-3摩擦磨损试验机上进行,采用球-盘基础形式,对偶为直径为4 mm的GCr15轴承钢球.实验在室温下进行,相对湿度(RH)为40%–50%,载荷为0.5 N,行程6 mm.摩擦系数由自动记录仪记录,当摩擦系数突然增大时,认为薄膜开始破坏;摩擦系数高于0.8时(即未处理玻璃的摩擦系数),认为薄膜已经磨穿.用薄膜被磨穿时的时间表示薄膜的耐磨寿命,每个样品测试2次,取平均值.

采用日本Hitachi公司生产的S-3500N型扫描电子显微镜(SEM)对薄膜的磨痕及对偶钢球的磨斑进行表征.薄膜磨痕宽度越窄,钢球磨斑直径越小,说明薄膜的耐磨性能越好.

2 结果与讨论

2.1 XPS表征

采用X射线光电子能谱仪对经480℃热处理的10% Cu-TiO₂纳米薄膜进行表面成分分析,其全谱结果如图1所示.从图中可以看出纳米薄膜中主要含有Ti、O、C三种元素,同时还出现了少量的Ca和Si元素.其中Ca和Si为普通玻璃基体中的元素组成,它们是热处理过程中迁移到TiO₂薄膜表面产生的,C元素主要来源于薄膜前驱体中未完全氧化的残余碳.

图2为1%和10% Cu-TiO₂纳米薄膜表面的Ti 2p的高分辨扫描谱,两种薄膜均在结合能为458.0 eV(Ti 2p_{1/2})和463.6 eV(Ti 2p_{3/2})处出现谱峰,其位置和TiO₂标准图谱一致,表明玻璃表面存在TiO₂.

图3表示1%和10% Cu-TiO₂纳米薄膜表面的O 1s的高分辨扫描谱,可以看出O存在两种结合状态,结合能为529.4和531.0 eV,可分别归结为晶格

图 1 10%(摩尔分数)Cu-TiO₂ 薄膜 XPS 谱图
Fig.1 XPS spectrum of 10%(mole fraction) Cu-TiO₂ thin film

氧(Ti-O)和吸附氧(Ti-OH)^[17]. 在两种 Cu-TiO₂ 薄膜中, O 均以 Ti—O 键存在为主. 但随掺杂 Cu 含量的增加, 薄膜中表面吸附氧的含量明显增加, 这可能是因为水分子吸附于 TiO₂ 颗粒表面或填充于空隙中, 使 OH 含量增加; 同时薄膜上吸附的水还可能与 TiO₂ 发生水解作用形成羟基而使薄膜表面 OH 含量增加. 在光催化过程中, 表面吸附氧对于捕获光生电子, 抑制电子-空穴对复合具有重要的作用, 这可能是掺铜催化剂光催化性能得以改善的原因之一^[18]. 然而薄膜表面吸附的水分子可能增加接触表面之间的粘附力, 从而影响表面摩擦学行为^[19-20].

图 2 Cu-TiO₂ 薄膜的 Ti 2p XPS 谱图
Fig.2 Ti 2p XPS spectra of Cu-TiO₂ thin films
(a) 1% Cu-TiO₂; (b) 10% Cu-TiO₂

图 3 Cu-TiO₂ 薄膜的 O 1s XPS 谱图
Fig.3 O 1s XPS spectra of Cu-TiO₂ thin films
(a) 1% Cu-TiO₂; (b) 10% Cu-TiO₂

2.2 XRD 分析

由于 TiO₂ 薄膜太薄, 导致玻璃表面上 TiO₂ 的量太少, 无法用 XRD 表征, 因此我们用经过相同热处理条件下的 TiO₂ 粉末代替 TiO₂ 薄膜, 其结果示于图 4 中. 可以看出, 对于纯 TiO₂ 粉末, 在 2 θ 对应的 25.2°、37.8°和 48.0°处有三个明显的尖峰, 他们分别对应于锐钛矿 TiO₂ 晶面产生的特征衍射峰, 表明该纳米材料主要是锐钛矿晶体. 5% Cu 掺杂 TiO₂ 粉末具有和纯 TiO₂ 粉末相同的特征衍射峰, 这说明 Cu 的掺杂并未对 TiO₂ 晶型产生影响. 由于实验中掺杂的 Cu 量较少, 同时 Cu²⁺离子半径(0.072 nm)接近 Ti⁴⁺离子半径(0.068 nm), 所以 Cu²⁺易进入 TiO₂ 晶格内, 替代 Ti⁴⁺的位置, 从而保持 TiO₂ 薄膜的晶体结

图 4 TiO₂ 和 Cu-TiO₂ 粉末 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns of TiO₂ and Cu-TiO₂ powders

构. 也就是说 Cu 掺杂主要以取代的方式进行, 未形成化合物的独立相, 所以, 适量 Cu 的掺入既能促进 TiO₂ 薄膜的锐钛矿相生长, 又能保持 TiO₂ 薄膜的晶体结构. 然而 Cu 掺杂量过高则会改变 TiO₂ 薄膜的晶体结构, 对 10% Cu 掺杂 TiO₂ 粉末, 在 31.2° 和 51.3° 处出现了微弱 CuO 的 (111) 面与 (112) 面衍射峰. 此外随着 Cu 掺杂量的增加, 衍射峰半高宽越来越小, 应用 Scherrer 公式计算得到 TiO₂、5% Cu 和 10% Cu 掺杂 TiO₂ 粉末的粒径分别为 10.5、10.8 和 12.2 nm, 这说明随着 Cu 掺杂量的增加, 薄膜平均晶粒尺寸略有增大.

2.3 AFM 分析

图 5 是制备的 TiO₂ 薄膜及 5% 和 10% Cu-TiO₂ 薄膜的 AFM 图像. 可以看出, 利用溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 薄膜十分致密、均匀、无裂缝, 表面由纳米微晶组成, 薄膜表面的平均粗糙度 $R_a=4.24$ nm. 对于

图 5 薄膜的 AFM 图像
Fig.5 AFM images of films
(a) TiO₂, (b) 5% Cu-TiO₂, (c) 10% Cu-TiO₂

5% Cu-TiO₂ 薄膜, 薄膜颗粒尺寸略有减小, 表面变得更加致密, 薄膜的 R_a 值为 3.87 nm, 说明 Cu 的掺杂改善了 TiO₂ 薄膜的表面形貌, 我们的实验结果与文献结果^[15]相一致. 但当 Cu 掺杂量增大到 10% 时, 可明显观察到薄膜表面形貌的恶化, 微粒分布均匀性降低, 此时薄膜的 R_a 值为 4.04 nm. AFM 的实验结果与前面 XRD 的实验结果基本一致. 在 TiO₂ 薄膜中掺杂过多的 Cu 导致晶粒的尺寸增大, 薄膜致密性较差, 这对薄膜的摩擦学性能是极为不利的.

2.4 摩擦学性能

图 6 为玻璃基底、TiO₂ 及 Cu-TiO₂ 纳米薄膜的摩擦系数(COF)随滑动时间的变化曲线, 其结果归纳于表 1 中. 可以看出, 在玻璃表面上沉积 TiO₂ 和 Cu-TiO₂ 薄膜, 摩擦性能均得到了显著的改善. 玻璃基底在短时间(约 25 s)内摩擦系数达到并稳定在 0.8, 在表面上沉积 TiO₂ 纳米薄膜一定程度改善了体系的摩擦学行为, 耐磨寿命可达到约 150 s, 但起始阶段摩擦系数波动很大. 而 Cu 的掺杂可进一步改善 TiO₂ 薄膜摩擦学行为, 在开始阶段摩擦系数更加稳定, 薄膜失效时的摩擦系数也稍低于空白玻璃及 TiO₂ 纳米薄膜, 耐磨寿命也明显提高. 图 7 和图 8 分别给出 TiO₂ 和 Cu 掺杂 TiO₂ 纳米薄膜摩擦结束

图 6 薄膜的摩擦系数随时间的变化曲线
Fig.6 Friction coefficient curves of thin films with time

表 1 薄膜摩擦学性能比较
Table 1 Comparison for tribological properties of the films

Sample	Friction coefficient		Wear life (s)
	initial value	plateau value	
glass	0.40–0.60	0.80	<25
TiO ₂	0.24–0.43	0.81	120
1% Cu-TiO ₂	0.15–0.23	0.79	300
5% Cu-TiO ₂	0.11–0.15	0.73	500
10% Cu-TiO ₂	0.15–0.18	0.80	155

图 7 薄膜磨痕的扫描电镜照片

Fig.7 SEM images of worn surface on films(a) undoped TiO_2 ; (b) 1%, (c) 5%, and (d) 10% Cu doped TiO_2

图 8 对偶钢球的磨痕的扫描电镜照片

Fig.8 SEM images of corresponding worn scar on steel ball(a) undoped TiO_2 ; (b) 1%, (c) 5%, and (d) 10% Cu doped TiO_2

后薄膜磨痕及对偶钢球表面磨斑的扫描电镜照片,可以看出,与纯 TiO_2 薄膜相比, Cu 掺杂 TiO_2 薄膜具有较低的磨痕宽度和对偶钢球磨斑直径. 然而我们注意到 Cu 掺杂对 TiO_2 薄膜摩擦学性能的改善与 Cu 的掺杂量直接有关,并不随掺杂量的增加而逐渐增强. 从图 6 和表 1 可以看出,当 Cu 掺杂量为 5% 时,薄膜具有最佳耐磨寿命和最低的摩擦系数,而 10% Cu- TiO_2 薄膜摩擦性能明显劣于 5% Cu- TiO_2 .

Celik 等^[15]报道,少量 Cu 的掺杂可明显改善 TiO_2 薄膜的表面形貌,同时可提高 TiO_2 薄膜与玻璃底材的结合强度,这可能是 Cu 掺杂改善 TiO_2 薄膜摩擦学性能的主要原因. 而掺杂过多的 Cu 则严重破坏了 TiO_2 薄膜均匀致密性,导致薄膜机械强度下降. 此外, XPS 实验结果发现, Cu 的过量掺杂使薄膜表面羟基含量明显增大,从而导致接触表面的粘附力增加,这也是薄膜的摩擦学性能迅速恶化的另一个原因.

3 结 论

采用溶胶-凝胶法在玻璃基底上制备出了均匀、致密的 Cu 掺杂 TiO_2 薄膜. 采用 XPS、XRD、AFM 和 SEM 手段对薄膜的结构和组成进行了表征,利用 UMT-3 摩擦磨损试验机评价了薄膜的摩擦学行为. 与纯 TiO_2 薄膜相比,掺杂适量的 Cu 可明显改善 TiO_2 薄膜减摩抗磨性能,然而掺杂过多的 Cu 会破坏薄膜的表面致密性,同时增大了表面羟基的含量,导致接触表面的粘着力变大. 因此,薄膜的摩擦学性能迅速恶化.

致谢: 感谢青岛理工大学许桢老师在 SEM 分析处理方面提供的帮助.

References

- 1 Kim, S. H.; Asay, D. B.; Dugger, M. T. *Nanotoday*, **2007**, *2*: 22
- 2 Bhushan, B. *Microelectron. Eng.*, **2007**, *84*: 387
- 3 Mayer, T. M.; Elam, J. W.; George, S. M.; Kotula, P. G.; Goeke, R. *S. Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*: 2883
- 4 Liu, W. M.; Chen, Y. X.; Li, B. *Tribology*, **2003**, *23*: 162
[刘维民, 陈云霞, 李 斌. 摩擦学学报, **2003**, *23*: 162]
- 5 Chen, X.; Geng, Q.; Liu, J. F.; Ding, Z. X.; Dai, W. X.; Wang, X. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, *25*(11): 2237 [陈 旬, 耿 强, 刘军峰, 丁正新, 戴文新, 王绪绪. 物理化学学报, **2009**, *25*(11): 2237]
- 6 Meth, S.; Savchenko, N.; Koltypin, M.; Starosvetsky, D.; Viva, F. A.; Groysman, A.; Sukenik, C. N. *Corrosion Sci.*, **2010**, *52*: 125
- 7 Shen, J. J.; Liu, C.; Zhu, Y. D.; Li, W.; Feng, X.; Lu, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, *25*(5): 1013 [沈晶晶, 刘 畅, 朱育丹, 李 伟, 冯 新, 陆小华. 物理化学学报, **2009**, *25*(5): 1013]
- 8 Yu, J. G.; Yu, J. C.; Ho, W. K.; Jiang, Z. T. *New J. Chem.*, **2002**, *26*: 607
- 9 Zhang, W. G.; Liu, W. M.; Li, B.; Mai, G. J. *Am. Ceram. Soc.*, **2002**, *85*: 1770
- 10 Chen, Y. X.; Liu, W. M.; Zhang, P. Y.; Shao, S. J. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2002**, *23*(8): 1574 [陈云霞, 刘维民, 张平余, 邵士俊. 高等学校化学学报, **2002**, *23*(8): 1574]
- 11 Wang, Y. X.; Wang, H. L.; Yan, F. Y. *Surf. Interface Anal.*, **2009**, *41*: 399
- 12 Zhang, W. G.; Wang, C. T.; Liu, W. M. *Wear*, **2006**, *260*: 379
- 13 Jia, Q. Y.; Zhang, Y. J.; Wu, Z. S.; Zhang, P. Y. *Trib. Lett.*, **2007**, *26*: 19
- 14 Wang, Y. X.; Yan, F. Y. *J. Mater. Sci. Eng.*, **2005**, (5): 590
[王云霞, 阎逢元. 材料科学与工程学报, **2005**, (5): 590]
- 15 Celik, E.; Gokcen, Z.; Ak Azem, N. F.; Tanoglu, M.; Emrullahoglu, O. F. *Mater. Sci. Eng.-B*, **2006**, *132*: 258
- 16 Jiang, H. B.; Gao, L.; Zhang, Q. H. *J. Inorg. Mater.*, **2002**, *17*: 787
[姜洪波, 高 濂, 张青红. 无机材料学报, **2002**, *17*: 787]
- 17 Wu, S. X.; Ma, Z.; Qing, Y. N.; He, F.; Jia, L. S.; Zhang, Y. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, *19*(10): 967 [吴树新, 马 智, 秦永宁, 何 菲, 贾立山, 张彦军. 物理化学学报, **2003**, *19*(10): 967]
- 18 Linsebigler, A. L.; Luo, G. Q. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*: 735
- 19 Liu, S. H.; Luo, J. B.; Li, G.; Zhang, C. H.; Lu, X. C. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, *254*: 7137
- 20 Optiz, A.; Ahmed, S. I. U.; Schaefer, J. A.; Scherge, M. *Wear*, **2003**, *254*: 924